

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 10 月 9 日 (09.10.2003)

PCT

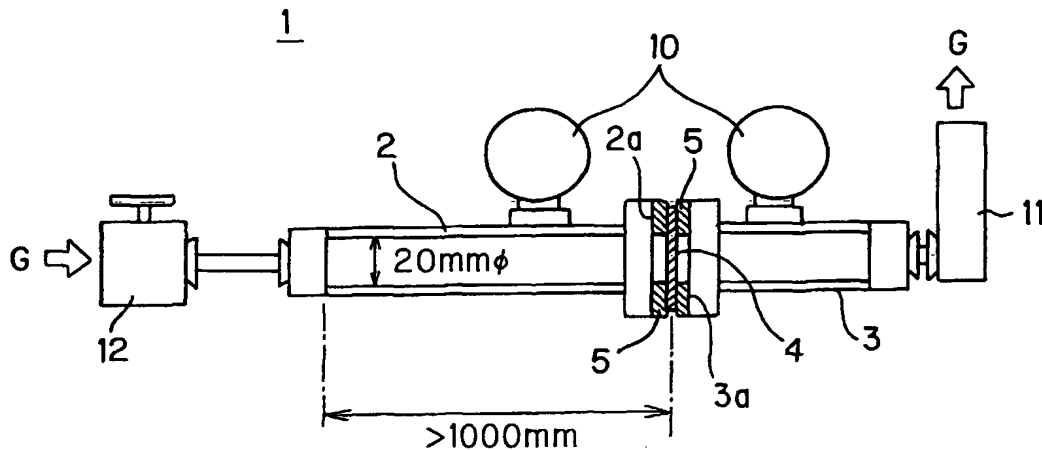
(10) 国際公開番号
WO 03/082772 A1

- (51) 国際特許分類: C04B 38/00, (72) 発明者; および
35/16, B01D 39/20, B01J 21/16 (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 森本 健司 (MO-
RIMOTO, Kenji) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県 名古屋市
(21) 国際出願番号: PCT/JP03/03860 瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
(22) 国際出願日: 2003 年 3 月 27 日 (27.03.2003) 井上 勝弘 (INOUE, Katsuhiko) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知
県 名古屋市 瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会
社内 Aichi (JP).
(25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 渡邊 一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒111-
0053 東京都 台東区 浅草橋3丁目20番18号 第8菊星タ
(26) 国際公開の言語: 日本語 ワービル3階 Tokyo (JP).
(30) 優先権データ: 特願2002-94113 2002 年 3 月 29 日 (29.03.2002) JP (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI,
NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CORDIERITE-BASED POROUS MATERIAL

(54) 発明の名称: コーディエライト質多孔体の製造方法



(57) Abstract: A method for producing a cordierite-based porous material which uses a raw material generating cordierite which contains an Al source, a Si source and a Mg source and forms cordierite by firing, characterized in that use is made of organic micro balloons containing SiO_2 and Al_2O_3 as a part or the whole of the Al source and the Si source. The method allows the production of a cordierite-based porous material which has a high porosity for open pores and is extremely low in the possibility that it contains a defective portion such as a cut causing the leak of a liquid.

(57) 要約: 本発明のコーディエライト質多孔体の製造方法は、Al源、Si源、及びMg源を含むとともに、焼成することによってコーディエライトを形成するコーディエライト化原料を用いるコーディエライト質多孔体の製造方法であり、Al源、及びSi源の一部又は全部として、 SiO_2 と Al_2O_3 を含有する無機マイクロバルーンを用いることを特徴とし、流体の漏れを生じさせる切れ等の不具合の発生する可能性が極めて低い、高開気孔率のコーディエライト質多孔体を製造することができる。



WO 03/082772 A1



(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 *PCT* ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

コーディエライト質多孔体の製造方法

技術分野

本発明は、主に自動車排気ガス浄化用のフィルタや触媒担体等を構成する材料として好適な特性を有するコーディエライト質多孔体の製造方法に関する。

背景技術

近年、ディーゼル機関から排出されるパティキュレートを捕集するディーゼルパティキュレートフィルタ（DPF）が注目を浴びており、低圧力損失で高い捕集効率を得られるDPFが要請されている。DPFとしては、従来からコーディエライト製のハニカム構造体が用いられており、上記のような低圧力損失で高い捕集効率を得るべく、従来から、ハニカム構造体の気孔率、細孔分布等の改良が行われてきた。

従来技術として、気孔率及び平均細孔径を大きくするとともに、隔壁表面における細孔分布を規定したハニカム構造体、及び隔壁厚さを所定以下に薄くするとともに気孔率を大きくしたハニカム構造体が開示されている（特許文献1，2参照）。

また、他の従来技術として、コーディエライト化原料のうちタルク成分とシリカ成分の両粒子として所定以上に粗粒のものを使用することにより、高气孔率のハニカム構造体を製造すること、及び気孔率を大きくするとともに、細孔分布及び表面粗さを規定したハニカム構造体が開示されている（特許文献3，4参照）。なお、これらの従来技術においては、気孔率を上げるためにコーディエライト化原料を粗大粒子としたり、造孔剤としてグラファイトや木粉、発泡剤等を添加することが行われている。

しかしながら、コーディエライト化原料を粗大粒子とした場合には、コーディエライト化反応が十分に進行せず低熱膨張を達成することが困難であった。また、造孔剤としてグラファイトを使用する場合には、グラファイトを添加した成形体の誘電率が低下し、その添加量が多くなると誘電乾燥やマイクロ波乾燥で均一

な乾燥をすることが難しくなり、更に焼成工程において800～1000℃の焼成時間を長くすることから、グラファイトの急激な燃焼を抑制する必要がある等の問題があった。

また、スターチ類、木粉を造孔剤として使用する場合には、混練工程において坯土を所定の硬度にするために多量の水の添加が必要になり、乾燥工程の効率が悪くなる等の問題があった。更に、焼成工程においても、スターチ類及び木粉は200～400℃の間で急激な燃焼を起こして発熱するため、これに起因する焼成クラックの発生を防止することが困難であった。このように、従来技術においては、開気孔率を所定以上に大きくすることは極めて困難であった。

また、より高开気孔率、例えば60%以上の開気孔率とするためには、造孔剤も多量に添加する必要がある。このような有機化合物系の造孔剤を多量に添加すると、脱脂（仮焼）段階で発生する有機揮発物質、二酸化炭素等のガスの量も多量になるとともに、燃焼熱も大きくなるため、得られる仮焼（脱脂）体や焼成体には、ひび割れ、裂け目、又は切れ等の不良部分、即ちフィルタ機能を発揮せず、流体の漏れを生ずる不良箇所が形成される場合がある。

（特許文献1）

特開平9-77573号公報

（特許文献2）

特開平11-333293号公報

（特許文献3）

特公平7-38930号公報

（特許文献4）

特許第2726616号公報

本発明は、このような従来技術の有する問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、流体の漏れを生じさせる切れ等の不具合の発生する可能性が極めて低い、高开気孔率のコーディエライト質多孔体の製造方法を提供することにある。

発明の開示

即ち、本発明によれば、Al源、Si源、及びMg源を含むとともに、焼成することによってコーディエライトを形成するコーディエライト化原料を用いるコーディエライト質多孔体の製造方法であって、前記Al源、及び前記Si源の一部又は全部として、 SiO_2 と Al_2O_3 を含有する無機マイクロバルーンを用いることを特徴とするコーディエライト質多孔体の製造方法が提供される。

本発明においては、無機マイクロバルーンの、微小圧縮試験機により測定した圧壊強度が1MPa以上であることが好ましく、無機マイクロバルーンの水分含有率が0.1質量%以下であることが好ましい。本発明においては、無機マイクロバルーンが、300℃以上に仮焼して得られたものであることが好ましい。

本発明においては、無機マイクロバルーン全体に対する、無機マイクロバルーンに含まれるSi源とAl源の合計の含有率が、Si源を SiO_2 に、Al源を Al_2O_3 に換算して90質量%以上であることが好ましく、無機マイクロバルーン全体に対する、無機マイクロバルーンに含まれるナトリウム化合物とカリウム化合物の合計の含有率が、ナトリウム化合物を Na_2O に、カリウム化合物を K_2O に換算して0.2～2質量%であることが好ましい。

また、本発明においては、無機マイクロバルーンの融点が1400～1650℃であることが好ましく、無機マイクロバルーンのタップ密度が0.5g/cm³以下であることが好ましい。本発明においては、Mg源の一部又は全部としてタルクを用いることが好ましい。

本発明においては、無機マイクロバルーンをAl源の一部として用いる場合に、無機マイクロバルーン以外のAl源の一部又は全部として水酸化アルミニウム($\text{Al}(\text{OH})_3$)を用いることが好ましい。

本発明においては、無機マイクロバルーンをAl源の一部として用いる場合に、無機マイクロバルーン以外のAl源の一部又は全部として、無機マイクロバルーンの量に対して20～52質量%のカオリンを用いることが好ましい。

図面の簡単な説明

図1は、ガス透過係数を測定する際に用いる、ガス透過特性測定装置の概略を

示す模式図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、当業者の通常の知識に基づいて、適宜、設計の変更、改良等が加えられることが理解されるべきである。

本発明は、Al源、Si源、及びMg源を含むとともに、焼成することによってコーディエライトを形成するコーディエライト化原料を用いるコーディエライト質多孔体の製造方法であり、Al源、及びSi源の一部又は全部として、 SiO_2 と Al_2O_3 を含有する無機マイクロバルーンを用いることを特徴とするものである。以下、その詳細について説明する。

本発明で、Al源及びSi源の一部又は全部として用いる無機マイクロバルーンは、造孔剤としての作用を示すものである。この無機マイクロバルーンは、従来使用されていた有機化合物系の造孔剤に比して低比重であるとともに適度な強度を有するため、混合・混練時につぶれ難く、取り扱いが容易である。また、この無機マイクロバルーンは、焼成前において成形体の構造を適度に保持する骨材としての役割を発揮するために、焼成の際の成形体の収縮を抑えることができる。更に、この無機マイクロバルーンは、焼成することによりコーディエライト化原料に含まれるMg源等と反応してコーディエライトを形成する。即ち、この無機マイクロバルーンの気泡が多孔質構造を形成することとなるために、優れた造孔効果を発揮して、高开気孔率のコーディエライト質多孔体を製造することができる。

本発明においては、無機マイクロバルーンの水分含有率が0.1質量%以下であることが好ましく、0.08質量%以下であることが更に好ましい。水分含有率が0.1質量%超である無機マイクロバルーンを用いると、焼成時の体積膨張により破裂して得られるコーディエライト質多孔体に欠陥が発生する場合があります、コーディエライト質多孔体をフィルタとして用いた場合にその捕集効率が低下する恐れがあるために好ましくない。なお、本発明において前記水分含有率の下

限值については特に限定されず、可能な限り低いことが好ましいが、実質的には 0.1 質量%以下であれば得られるコーディエライト質多孔体にスート捕集効率に影響を与える欠陥が生ずることはない。

フライアッシュバルーンをはじめとする無機マイクロバルーンは、通常、その製法中に水簸工程を含むため、微細な気孔中に水分が残留する場合がある。従って、残留水分量を低減すべく、本発明においては 300℃以上に仮焼した無機マイクロバルーンを用いることが好ましく、320℃以上に仮焼した無機マイクロバルーンを用いることが更に好ましい。

本発明においては、無機マイクロバルーン全体に対する、無機マイクロバルーンに含まれる Si 源と Al 源の合計の含有率が、Si 源を SiO_2 に、Al 源を Al_2O_3 に換算して 90 質量%以上であることが好ましく、95 質量%以上であることが更に好ましく、98 質量%以上であることが特に好ましい。Si 源と Al 源の合計の含有率が 90 質量%未満であると、ガラス相が生成され、より低い温度で軟化し易くなるために好ましくない。なお、前記含有率の上限値について特に限定はなく、理論的には高含有率であるほど好ましい。

本発明においては、無機マイクロバルーン全体に対する、無機マイクロバルーンに含まれるナトリウム化合物とカリウム化合物の合計の含有率が、ナトリウム化合物を Na_2O に、カリウム化合物を K_2O に換算して 0.2～2 質量%であることが好ましく、0.2～1.5 質量%であることが更に好ましく、0.5～1 質量%であることが特に好ましい。無機マイクロバルーンに含まれるナトリウム化合物とカリウム化合物は、同じくこれに含まれる Si 源と Al 源 (SiO_2 と Al_2O_3) からみれば、いわゆる不純物であるため、これらを多く含む無機マイクロバルーンはその融点が低い。即ち、不純物として含まれるナトリウム化合物とカリウム化合物の含有率が、各々を Na_2O と K_2O に換算した場合、これらの合計の含有率が 2 質量%超である無機マイクロバルーン（例えば、シラスバルーン等）を用いると、1420℃前後で焼成を行った場合に、速やかに熔融し易いために得られる多孔体が縮んでしまい、造孔効果があまり発揮されなくなるために好ましくない。一方、前記含有率が 0.2 質量%未満であると、焼成時に無機マイクロバルーンの殻が開かずに、閉気孔として残留する場合があるために好ま

しくない。

本発明においては、無機マイクロバルーンの融点が 1400°C 以上であることが好ましく、 1450°C 以上であることが更に好ましく、 1500°C 以上であることが特に好ましい。無機マイクロバルーンの融点が 1400°C 未満であると、例えば 1420°C 前後で焼成を行った場合に、速やかに溶融し易いために得られる多孔体が縮んでしまい、造孔効果があまり発揮されなくなるため好ましくない。なお、本発明において用いる無機マイクロバルーンの融点の上限値は、骨材として有効に機能すること、及び高开気孔率の多孔体とすること等の観点からは 1650°C 以下であることが好ましい。無機マイクロバルーンの融点が 1650°C 超であると、焼成時に無機マイクロバルーンの殻が開かずに、閉気孔として残留する場合があるために好ましくない。本発明において好適に用いられる、上述してきた種々の条件を満足する無機マイクロバルーン的具体例としては、火力発電所等において廃棄物として発生するフライアッシュバルーン（石炭灰）等を挙げることができる。なお、フライアッシュバルーンは、廃棄物を有効利用することができる点においても好ましいものである。

本発明においては、無機マイクロバルーンの平均粒径が $100\mu\text{m}$ 以下であることが、隔壁の厚さが $300\mu\text{m}$ 以下のハニカムを押出することができるために好ましい。この平均粒径は、レーザー散乱式の粒度分布測定により測定される値である。また、本発明において用いる無機マイクロバルーンの、微小圧縮試験機により測定した圧壊強度が 1MPa 以上であることが、混練時につぶれが生じ難くなるために好ましく、 5MPa 以上であることが更に好ましい。この圧壊強度とは、微小圧縮試験機を用いて測定される値であって、無機マイクロバルーンを中実球と仮定して算出される値をいう。更に、無機マイクロバルーンのタップ密度が $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であることが好ましく、 $0.41\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であることが更に好ましい。また、無機マイクロバルーンの殻の厚さが $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。なお、殻の厚さは、その破面又は研磨面を顕微鏡観察して測定される値である。これらの条件を満足する無機マイクロバルーン的具体例としては、E-S PHERES SL-75（ENVIRO SPHERES社製）等を挙げることができるが、本発明はこの

ような具体例に限定されるものではない。

本発明においては、コーディエライト化原料に含まれるMg源の一部又は全部としてタルクを用いることが好ましい。Mg源の一部又は全部としてタルク、特に、その結晶形態が板状であるタルクを用いることにより成形体中でタルクが配向して、成形性を良好にすることができる。また、焼成の過程で結晶水の脱水、相転移を伴い物質移動を促進するためにコーディエライト化の反応が速やかに生じせしめる点においても好ましい。なお、使用するタルクには、無機マイクロバルーンの融点に実質的な影響を与えない範囲内で、微量の Fe_2O_3 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 等の不純物を含有していてもよい。また、タルクを用いることによる前記効果を損なわない限りにおいて、Mg源としてタルク以外の化合物、例えば $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 MgCO_3 等を用いてもよい。

本発明においては、コーディエライト化原料中の所定の成分源として、特定の無機マイクロバルーンを用いること等以外について特に制限はない。以下、本発明のコーディエライト質多孔体の製造方法の詳細について、製造工程の一例を挙げて説明する。

まず、上述した SiO_2 と Al_2O_3 を所定の割合で含有する無機マイクロバルーンを含むコーディエライト化原料100質量部に対して、分散剤0.5～2質量部、水10～40質量部、及び必要に応じてバインダー3～5質量部を投入後、混練し、可塑性の坯土を得る。ここで、無機マイクロバルーンはAl源及びSi源として用られるが、これ以外の材料を、Al源及び／又はSi源として添加してもよい。

無機マイクロバルーン以外に用いるAl源としては、不純物が少ないという点で酸化アルミニウム(Al_2O_3)若しくは水酸化アルミニウム($\text{Al}(\text{OH})_3$)のいずれか又はこれらの両方を含有するもの等を挙げることができるが、水酸化アルミニウム($\text{Al}(\text{OH})_3$)を用いることが、得られるコーディエライト質多孔体の熱膨張率を低減することができるために好ましい。

更に、無機マイクロバルーン以外に用いるAl源として、無機マイクロバルーンの量に対して20～52質量%のカオリンを用いることが好ましく、これにより、得られるコーディエライト質多孔体の熱膨張率を低減することができるため

に好ましい。

また、バインダーとしては、例えば、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシルメチルセルロース、ポリビニルアルコール等を挙げることができ、分散剤としては、例えば、エチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹸、ポリアルコール等を挙げることができる。なお、これらのバインダー及び分散剤は、目的に応じて一種単独又は二種以上組み合わせて用いてもよい。

次いで、得られた可塑性の坯土を適当な成形方法により、所望の形状、例えばハニカム形状等に成形する。この成形は、押出し成形法、射出成形法、プレス成形法、セラミックス原料を円柱状に成形後貫通孔を形成する方法等で行うことができ、中でも連続成形が容易であるとともに、コーディエライト結晶を配向させて低熱膨張性にできる点で押出し成形法で行うことが好ましい。

次いで、生成形体の乾燥は、熱風乾燥、マイクロ波乾燥、誘電乾燥、減圧乾燥、真空乾燥、凍結乾燥等で行うことができ、中でも、全体を迅速かつ均一に乾燥することができる点で、熱風乾燥とマイクロ波乾燥又は誘電乾燥とを組み合わせた乾燥工程で行うことが好ましい。

最後に、乾燥成形体の焼成は、乾燥成形体の大きさにもよるが、通常、1410～1440℃の温度で、3～7時間焼成することが好ましい。また、乾燥工程と焼成工程を連続して行ってもよい。以上の製造工程を経ることにより、コーディエライト質多孔体を得ることができる。

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

(実施例1～7, 11～19)

SiO_2 と Al_2O_3 の合計の含有率、 Na_2O と K_2O の合計の含有率、融点、圧壊強度、タッブ密度、及び原料受け入れ時の水分含有率が、各々表1に示す値の各無機マイクロバルーンを用意し、実施例6, 15はそのまま、他は表1に示す仮焼をした後に、タルクと Al_2O_3 を、焼成することによってコーディエライト組成となる量比で調合してコーディエライト化原料とし、この100質量部に対して、メチルセルロース、及びヒドロキシプロピルメチルセルロースを各

々 2 質量部、界面活性剤として脂肪酸石鹼を 0.5 質量部、水を適当量添加して坏土を得た。この坏土を混練、ハニカム構造となるように押出し成形し、誘電乾燥及び熱風乾燥で水分を除去した。その後、最高温度 1420℃で、最高温度保持時間 8 時間の条件で焼成してハニカム構造のコーディエライト質多孔体を得た（実施例 1～7, 11～19）。

なお、表 1 において「SiO₂と Al₂O₃の合計の含有率」とは、JIS M8853（耐火粘土分析方法）に準拠して、凝集重量吸光光度併用法、及び EDTA 滴定法により測定される値のことであって、「Si 源を SiO₂に、Al 源を Al₂O₃に換算したときの無機マイクロバルーンに含まれる Si 源と Al 源の合計の含有率」に対応する値である。また、「Na₂Oと K₂Oの合計の含有率」とは、JIS M8853（耐火粘土分析方法）に準拠して、原子吸光光度法により測定される値のことであって、「ナトリウム化合物を Na₂Oに、カリウム化合物を K₂Oに換算したときの無機マイクロバルーンに含まれるナトリウム化合物とカリウム化合物の合計の含有率」に対応する値である。

更に、表 1 における「タップ密度」とは、JIS R1628 に準拠し測定した値をいい、「圧壊強度」とは、微小圧縮試験機を用いて測定試料（無機マイクロバルーン）の外径 a（m）、及び圧壊荷重 P（N）を測定し、下記式（1）により算出した値をいう。なお、下記式（1）中、S は圧壊強度（MPa）、π は円周率を示す。

（数 1）

$$S = \frac{2.8P}{\pi \times a^2} \times 10^{-6} \quad \dots (1)$$

（実施例 8）

Al₂O₃に代えて、Al（OH）₃を用いること以外は、前述の実施例 1～7, 11～19 の場合と同様の方法により、ハニカム構造のコーディエライト質多孔体を得た（実施例 8）。

（実施例 9, 10, 20, 21）

Al₂O₃に加えてカオリンを用いること以外は、前述の実施例 1～7, 11～

19の場合と同様の方法により、ハニカム構造のコーディエライト質多孔体を得た（実施例9，10，20，21）。

（比較例1）

無機マイクロバルーンに代えて、カオリンを用いること以外は、前述の実施例1～7，11～19の場合と同様の方法により、ハニカム構造のコーディエライト質多孔体を得た（比較例1）。

（物性値評価）

得られた各コーディエライト質多孔体について、以下に示す物性値を測定した。結果を表1に示す。

〔開気孔率〕：アルキメデス法にて測定した。

〔平均細孔径〕：水銀ポロシメーターにて測定した。

〔熱膨張係数〕：石英を標準試料として、示差式測定法により測定した。

〔ガス透過係数〕：Darcy則に基づき、気体の圧縮性を考慮して、以下に示す測定方法及び計算方法により算出した。即ち、ハニカム構造の各コーディエライト質多孔体から隔壁の一部を取り出し、凹凸がなくなるように研磨加工して平板部分を有する測定試料を作製し、図1に示すガス透過特性測定装置1の、その内径が20mmφである2本の円筒管2，3の開口端部2a，3aに、この測定試料4の平板部分をガス漏れのないように、また測定試料を挟む各円筒管2，3の内径部分形状が測定試料4の両側で重なるようにシール材5で挟み込んだ後、一方の円筒管2からその流量を制御した大気（ガスG）を透過させた。このとき、測定試料4の上流、下流側の圧力をそれぞれ測定し、下記式（1）に基づいてガス透過係数 K （ μm^2 ）を算出した。なお、図1中、符号10は絶対圧計、符号11は流量計、符号12は流量制御弁を示す。また、下記式（2）中、 Q は測定試料の下流側で測定した透過ガス流量（ m^3/s ）、 T は測定試料の平板部分の厚み（ m ）、 μ は透過ガス静粘性係数（ $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ）、 D は測定試料におけるガス透過部分の直径（ m ）、 P_1 は、上流側におけるガス圧力（ Pa ）、 P_2 は下流側におけるガス圧力（ Pa ）、 π は円周率を示す。

(数 2)

$$K = \frac{\pi D^2 (P_1^2 - P_2^2)}{8 \mu T Q P_2} \times 10^{12} \quad \dots (2)$$

[スート捕集効率] :

スートジェネレーターにより煤(スート)を発生させた排ガスを、サイズ：内径 144 mmφ × 長さ 152 mm、隔壁厚さ：300 μm、セル数：300 セル／平方インチのフィルタを一定時間(2 分間)通過させ、フィルタ通過後排ガスに含まれる煤を濾紙で捕集し、煤の質量(W₁)を測定した。また、同じ時間、煤を発生させた排ガスを、フィルタを通過させずに濾紙で捕集し、煤の質量(W₂)を測定した。次いで、W₁、W₂の値を下記式(3)に代入してスート捕集効率を求めた。

(数 3)

$$\text{スート捕集効率 (\%)} = \{ (W_2 - W_1) / (W_2) \} \times 100 \quad \dots (3)$$

(表 1)

| | 無機マイクロバレン | | | | | | | 無機マイバレン以外のAl源 | 調合時マイバレン添加量(質量%) | マイバレン添加質量比(%) | 開気孔率(%) | 平均細孔径(μm) | 熱膨張係数($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) | ガス透過係数(μm^2) | ストポート率(%) |
|-------|--|--|--------------------------|---------|---------------------------------|-----------------|-----------------------------|---------------|------------------|---------------|---------|------------------------|--|---------------------------|-----------|
| | SiO_2 と Al_2O_3 の合計含有率(質量%) | Na_2O と K_2O の合計含有率(質量%) | 融点($^{\circ}\text{C}$) | 圧強(MPa) | タッパ密度(g/cm^3) | 原料受け入れ時水分量(質量%) | 調合前仮焼条件 | 調合前水分量(質量%) | | | | | | | |
| 実施例1 | 90 | 1 | 1500 | 12 | 0.36 | 0.8 | 300 $^{\circ}\text{C}$ ×1h | 0.08 | 39 | 0 | 52 | 15 | 1 | 2 | 95 |
| 実施例2 | 95 | 2 | 1500 | 5 | 0.41 | 0.5 | 300 $^{\circ}\text{C}$ ×1h | 0.08 | 38 | 0 | 53 | 14 | 0.9 | 3 | 95 |
| 実施例3 | 90 | 2 | 1400 | 8 | 0.41 | 0.3 | 300 $^{\circ}\text{C}$ ×1h | 0.08 | 39 | 0 | 50 | 15 | 1 | 2 | 95 |
| 実施例4 | 98 | 0.5 | 1600 | 5 | 0.40 | 0.2 | 300 $^{\circ}\text{C}$ ×1h | 0.08 | 36 | 0 | 66 | 32 | 0.8 | 10 | 90 |
| 実施例5 | 98 | 0.5 | 1650 | 1 | 0.40 | 0.2 | 300 $^{\circ}\text{C}$ ×1h | 0.08 | 36 | 0 | 65 | 31 | 0.8 | 9 | 90 |
| 実施例6 | 98 | 0.5 | 1600 | 5 | 0.40 | 0.1 | 仮焼なし | 0.10 | 36 | 0 | 66 | 30 | 0.8 | 9 | 90 |
| 実施例7 | 98 | 0.5 | 1600 | 5 | 0.50 | 0.2 | 300 $^{\circ}\text{C}$ ×1h | 0.08 | 36 | 0 | 54 | 32 | 0.8 | 10 | 90 |
| 実施例8 | 98 | 0.5 | 1600 | 5 | 0.40 | 0.2 | 300 $^{\circ}\text{C}$ ×1h | 0.08 | 36 | 0 | 67 | 21 | 0.3 | 5 | 95 |
| 実施例9 | 98 | 0.5 | 1600 | 5 | 0.40 | 0.2 | 300 $^{\circ}\text{C}$ ×1h | 0.08 | 31 | 20 | 64 | 28 | 0.5 | 8 | 95 |
| 実施例10 | 98 | 0.5 | 1600 | 5 | 0.40 | 0.2 | 300 $^{\circ}\text{C}$ ×1h | 0.08 | 25 | 52 | 52 | 22 | 0.3 | 3 | 95 |
| 実施例11 | 89 | 1 | 1450 | 5 | 0.36 | 1.1 | 300 $^{\circ}\text{C}$ ×1h | 0.08 | 41 | 0 | 45 | 12 | 1.0 | 0.5 | 95 |
| 実施例12 | 95 | 2.5 | 1450 | 5 | 0.41 | 0.5 | 300 $^{\circ}\text{C}$ ×1h | 0.08 | 38 | 0 | 45 | 11 | 0.9 | 0.5 | 95 |
| 実施例13 | 90 | 2.5 | 1350 | 13 | 0.41 | 0.5 | 300 $^{\circ}\text{C}$ ×1h | 0.08 | 39 | 0 | 45 | 13 | 1.0 | 0.6 | 95 |
| 実施例14 | 98 | 0.5 | 1600 | 0.5 | 0.43 | 0.2 | 300 $^{\circ}\text{C}$ ×1h | 0.08 | 36 | 0 | 45 | 23 | 0.8 | 1 | 98 |
| 実施例15 | 98 | 0.5 | 1600 | 5 | 0.43 | 0.2 | 仮焼なし | 0.20 | 36 | 0 | 67 | 26 | 0.3 | 15 | 70 |
| 実施例16 | 98 | 0.5 | 1600 | 5 | 0.40 | 0.2 | 250 $^{\circ}\text{C}$ ×12h | 0.15 | 36 | 0 | 67 | 26 | 0.3 | 15 | 81 |
| 実施例17 | 98 | 0.1 | 1600 | 1 | 0.40 | 0.2 | 300 $^{\circ}\text{C}$ ×1h | 0.08 | 38 | 0 | 46 | 9 | 0.6 | 0.2 | 98 |
| 実施例18 | 98 | 0.5 | 1700 | 5 | 0.40 | 0.2 | 300 $^{\circ}\text{C}$ ×1h | 0.08 | 38 | 0 | 44 | 9 | 0.6 | 0.3 | 98 |
| 実施例19 | 98 | 0.5 | 1600 | 5 | 0.55 | 0.2 | 300 $^{\circ}\text{C}$ ×1h | 0.08 | 36 | 0 | 46 | 32 | 0.8 | 10 | 90 |
| 実施例20 | 98 | 0.5 | 1600 | 5 | 0.40 | 0.2 | 300 $^{\circ}\text{C}$ ×1h | 0.08 | 30 | 19 | 64 | 28 | 0.8 | 8 | 95 |
| 実施例21 | 98 | 0.5 | 1600 | 5 | 0.40 | 0.2 | 300 $^{\circ}\text{C}$ ×1h | 0.08 | 25 | 56 | 48 | 21 | 0.3 | 2 | 95 |
| 比較例1 | — | — | — | — | — | — | — | — | 0 | — | 40 | 8 | 0.3 | 0.1 | 98 |

表1に示す結果から明らかなように、コーディエライト化原料に含まれるAl源及びSi源の一部として、 SiO_2 と Al_2O_3 を含有する無機マイクロバルーンを用いた場合（実施例1～21）には、これを用いない場合（比較例1）と比較しても何ら遜色のない、十分に高開気孔率のコーディエライト質多孔体を製造可能であることが判明した。また、 SiO_2 と Al_2O_3 の合計の含有率が90質量%以上である無機マイクロバルーンを用いた場合（実施例1）には、90質量%未満である無機マイクロバルーンを用いた場合（実施例11）よりも更に高開気孔率にできることが判明した。更に、 Na_2O と K_2O の合計の含有率が0.2～2質量%である無機マイクロバルーンを用いた場合（実施例2, 3）には、2質量%超である無機マイクロバルーンを用いた場合（実施例12, 13）よりも更に高開気孔率にできることが判明した。なお、融点が1400～1650℃である無機マイクロバルーンを用いた場合（実施例3, 4）には、1400℃よりも低い無機マイクロバルーンを用いた場合（実施例13）よりも更に高開気孔率にできること、及び1650℃超である無機マイクロバルーンを用いた場合（実施例18）よりも更に高開気孔率にできることが判明した。また、圧壊強度が1MPa以上である無機マイクロバルーンを用いた場合（実施例5）には、1MPa未満である無機マイクロバルーンを用いた場合（実施例14）よりも更に高開気孔率にできることが判明した。

なお、無機マイクロバルーン以外のAl源としては、 Al_2O_3 （実施例1～7, 9～21）、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ （実施例8）、カオリン（実施例9, 10, 20, 21）のいずれも用いることが可能であることが判明した。なお、水酸化アルミニウム（ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ）を用いた場合（実施例8）には、水酸化アルミニウム（ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ）を用いない場合（実施例4）よりも、より低熱膨張係数にできることが判明した。

また、水分含有率が0.1質量%以下である無機マイクロバルーンを用いた場合（実施例6）、300℃以上に仮焼して得られた無機マイクロバルーンを用いた場合（実施例4）には、水分含有率が0.1質量%超である無機マイクロバルーンを用いた場合（実施例14）、300℃未満で仮焼して得られた無機マイクロバルーンを用いた場合（実施例16）よりも、各々よりスート捕集効率の高い

コーディエライト質多孔体を製造することが可能であることが判明した。

更に、タップ密度が 0.5 g/cm^3 以下である無機マイクロバルーンを用いた場合（実施例7）には、 0.5 g/cm^3 超である無機マイクロバルーンを用いた場合（実施例19）よりも、より高开気孔率のコーディエライト質多孔体を製造することが可能であること、及び無機マイクロバルーンの量に対して20～52質量%のカオリンを用いた場合（実施例9, 10）には、前記割合範囲外のカオリンを用いた場合（実施例20, 21）よりも、より熱膨張係数の低いコーディエライト質多孔体を製造することが可能であることが判明した。

また、ガス透過係数に関して、いずれの実施例により作製したコーディエライト質多孔体についても、比較例1で作製したコーディエライト質多孔体のガス透過係数に比してその値が大きいことが判明した。

以上の結果から、本実施例で作製したハニカム構造体は、自動車排気ガス浄化用のフィルタや触媒担体等を構成する材料として使用した場合に、低圧力損失・高捕集効率を達成することが期待される。

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明のコーディエライト質多孔体の製造方法は、コーディエライト化原料に含まれるAl源及びSi源の一部又は全部として、 SiO_2 と Al_2O_3 を含有する無機マイクロバルーンを用いるため、得られるコーディエライト多孔体に流体の漏れを生じさせる切れ等の不具合の発生する可能性が極めて低いといった利点を有し、主に自動車排気ガス浄化用のフィルタや触媒担体等を構成する材料として好適な特性を有する高开気孔率のコーディエライト質多孔体を製造することができる。

請 求 の 範 囲

1. Al源、Si源、及びMg源を含むとともに、焼成することによってコーディエライトを形成するコーディエライト化原料を用いるコーディエライト質多孔体の製造方法であって、

前記Al源、及び前記Si源の一部又は全部として、 SiO_2 と Al_2O_3 を含有する無機マイクロバルーンを用いることを特徴とするコーディエライト質多孔体の製造方法。

2. 前記無機マイクロバルーンの、微小圧縮試験機により測定した圧壊強度が1 MPa以上である請求項1に記載のコーディエライト質多孔体の製造方法。

3. 前記無機マイクロバルーンの水分含有率が0.1質量%以下である請求項1又は2に記載のコーディエライト質多孔体の製造方法。

4. 前記無機マイクロバルーンが、300℃以上に仮焼して得られたものである請求項1～3のいずれか一項に記載のコーディエライト質多孔体の製造方法。

5. 前記無機マイクロバルーン全体に対する、前記無機マイクロバルーンに含まれる前記Si源と前記Al源の合計の含有率が、前記Si源を SiO_2 に、前記Al源を Al_2O_3 に換算して90質量%以上である請求項1～4のいずれか一項に記載のコーディエライト質多孔体の製造方法。

6. 前記無機マイクロバルーン全体に対する、前記無機マイクロバルーンに含まれるナトリウム化合物とカリウム化合物の合計の含有率が、前記ナトリウム化合物を Na_2O に、前記カリウム化合物を K_2O に換算して0.2～2質量%である請求項1～5のいずれか一項に記載のコーディエライト質多孔体の製造方法。

7. 前記無機マイクロバルーンの融点が1400～1650℃である請求項1～6のいずれか一項に記載のコーディエライト質多孔体の製造方法。

8. 前記無機マイクロバルーンのタップ密度が0.5 g/cm³以下である請求項1～7のいずれか一項に記載のコーディエライト質多孔体の製造方法。

9. 前記Mg源の一部又は全部としてタルクを用いる請求項1～4のいずれか一項に記載のコーディエライト質多孔体の製造方法。

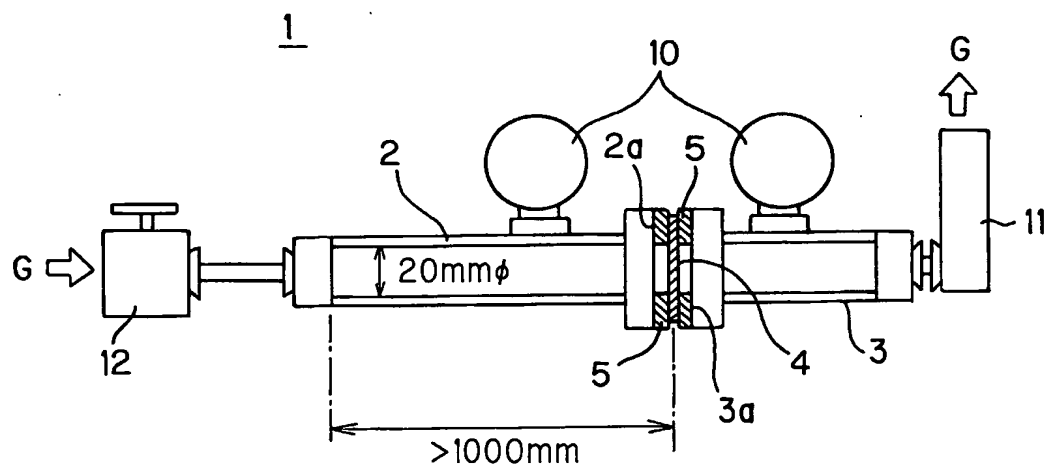
10. 前記無機マイクロバルーンを前記Al源の一部として用いる場合に、前記無機マイクロバルーン以外の前記Al源の一部又は全部として水酸化アルミニ

ウム ($\text{Al}(\text{OH})_3$) を用いる請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載のコーディエライト質多孔体の製造方法。

11. 前記無機マイクロバルーンを前記 A1 源の一部として用いる場合に、前記無機マイクロバルーン以外の前記 A1 源の一部又は全部として、前記無機マイクロバルーンの量に対して 20 ～ 52 質量%のカオリンを用いる請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載のコーディエライト質多孔体の製造方法。

1/1

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03860

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C04B38/00, 35/16, B01D39/20, B01J21/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C04B38/00, 35/16, B01D39/20, B01J21/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | JP 6-116059 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 26 April, 1994 (26.04.94), Page 2, column 1, line 1 to column 2, line 14; page 3, table 1 (Family: none) | 1, 5, 9-10 |
| A | JP 2001-261463 A (Narita Seitosh Co., Ltd.), 26 September, 2001 (26.09.01), Page 2, column 1, lines 1 to 38; page 3, column 3 line 41 to column 4, line 4; page 5, column 8, lines 8 to 49 (Family: none) | 1-11 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search
20 June, 2003 (20.06.03)

Date of mailing of the international search report
08 July, 2003 (08.07.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/03860

| C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|---|---|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | US 6254963 B1 (DENSO CORP.), 03 July, 2001 (03.07.01), Column 6, line 60 to column 8, line 7 & JP 2000-1365 A Page 2, column 1, lines 1 to 21 | 1-11 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C 04B 38/00, 35/16, B 01D 39/20,
B 01J 21/16

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C 04B 38/00, 35/16, B 01D 39/20,
B 01J 21/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| X | JP 6-116059 A (松下電工株式会社) 1994. 04. 26, 第2頁, 第1欄, 第1行-第2欄, 第14行, 第3頁, 表1 (ファミリーなし) | 1, 5, 9~10 |
| A | JP 2001-261463 A (株式会社成田製陶所) 2001. 09. 26, 第2頁, 第1欄, 第1-38行, 第3頁, 第3欄, 第41行-第4欄, 第4行, 第5頁, 第8欄, 第8-49行 (ファミリーなし) | 1~11 |
| A | US 6254963 B1 (DENSO CORPORATION) 2001. 0 | 1~11 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 06. 03

国際調査報告の発送日

08.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

板谷 一弘



4T

8821

電話番号 03-3581-1101 内線 3464

| C (続き) 関連すると認められる文献 | | |
|---------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| | 7. 03, 第6欄, 第60行-第8欄, 第7行 & JP 2000-1365 A, 第2頁, 第1欄, 第1-21行 | |